

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/08430

02.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月 2日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-193154  
[ST. 10/C]: [JP2002-193154]

出 願 人  
Applicant(s): ソニー株式会社

REC'D 22 AUG 2003

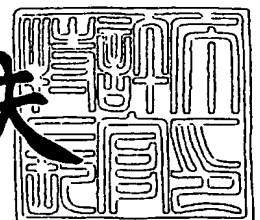
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3063193

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0290451504  
【提出日】 平成14年 7月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D487/22  
B01J 31/02  
C07D 61/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 戸木田 裕一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 鈴木 祐輔

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100076059

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

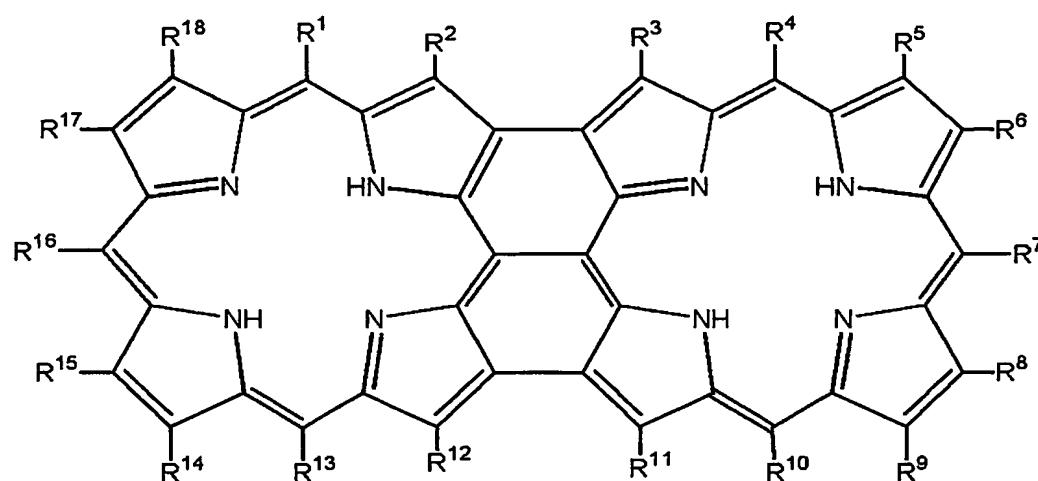
【発明の名称】 色素増感型光電変換装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向電極間に、下記一般式（1）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

【化 1】

一般式（1）：

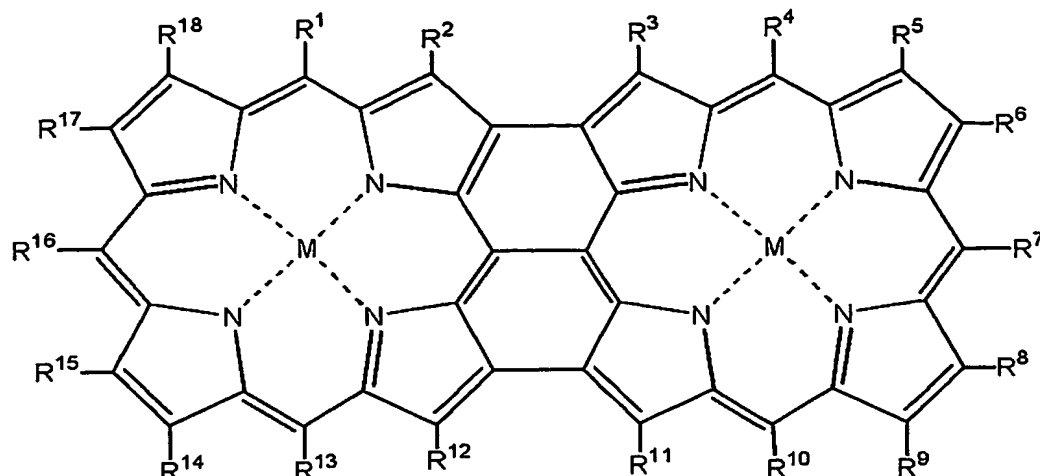


（但し、前記一般式（1）において、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>の少なくとも1つは酸性置換基である。）

【請求項 2】 対向電極間に、下記一般式（2）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

【化 2】

一般式（2）：

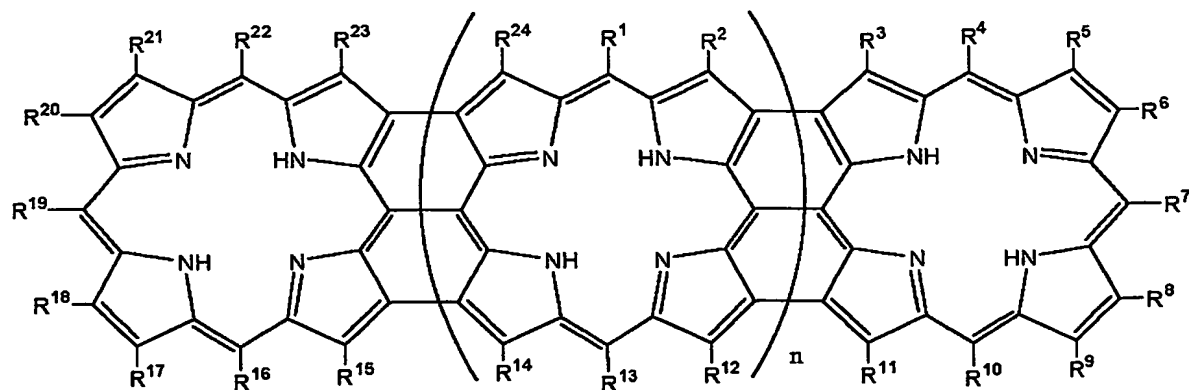


(但し、前記一般式(2)において、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>の少なくとも1つは酸性置換基である。また、Mで表される金属群は任意の金属種である。)

【請求項3】 対向電極間に、下記一般式(3)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

### 【化3】

一般式(3)：

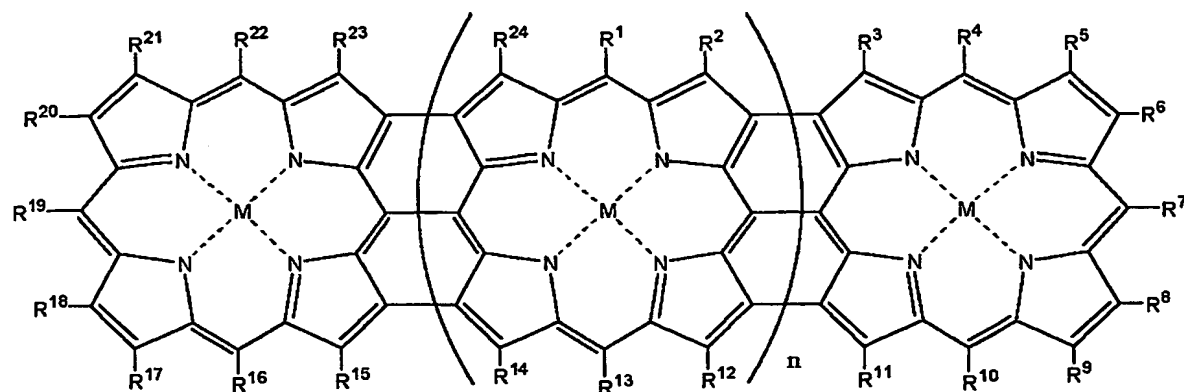


(但し、前記一般式(3)において、R<sup>1</sup>～R<sup>24</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>24</sup>の少なくとも1つは酸性置換基である。また、nは1以上の整数である。)

【請求項4】 対向電極間に、下記一般式(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

## 【化 4】

一般式 (4) :



(但し、前記一般式 (4) において、 $R^1 \sim R^{24}$  は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$  の少なくとも 1 つは酸性置換基である。また、M で表される金属群は任意の金属種である。さらに、 $n$  は 1 以上の整数である。)

【請求項 5】 前記酸性置換基がカルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等である、請求項 1、2、3 又は 4 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 6】 前記一般式 (1) 又は (2) の  $R^1 \sim R^{18}$  或いは前記一般式 (3) 又は (4) の  $R^1 \sim R^{24}$  が水素原子、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルコキシ基、置換又は未置換のアリールオキシ基、置換又は未置換のアルキルチオ基、置換又は未置換のアリールチオ基、置換又は未置換のアルキルアミノ基、置換又は未置換のアリールアミノ基、置換又は未置換のカルボン酸エステル基、置換又は未置換のカルボン酸アミド基、置換又は未置換のスルホン酸エステル基、置換又は未置換のスルホン酸アミド基、置換又は未置換のカルボニル基、置換又は未置換のシリル基、置換又は未置換のシロキシ基等の置換基であり、 $R^1 \sim R^{18}$  の少なくとも 1 つ又は  $R^1 \sim R^{24}$  の少なくとも 1 つがカルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基である、請求項 1、2、3 又は 4 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 7】 前記一般式 (2) 又は (4) において、M で表される金属群が Zn、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 及び Bi からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属種である、請求項 2 又は 4 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 8】 前記半導体層が酸化物半導体からなる、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 9】 前記半導体層が、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも 2 種からなる増感色素を担持させてなる半導体層からなる、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 10】 前記半導体層が、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも 1 種からなる増感色素と、ルテニウムビスピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 11】 透明導電膜を備えた透明基板と、前記透明基板の対極をなす導電性基板との間に、前記半導体層と前記電解質層とが設けられ、光電変換によって前記透明導電膜と前記導電性基板との間に電気エネルギーを発生する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 12】 色素増感型太陽電池として構成されている、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型光電変換装置に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を利用する様々な太陽電池が開発されている。これまで最も広く用いられているタイプは、シリコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して単結晶シリコン又は多結晶シリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。

**【0003】**

特に、太陽電池としては、単結晶又は多結晶のシリコンが多く用いられてきた。

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、これらの結晶シリコン系太陽電池は、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す変換効率が、アモルファスシリコンに比べて高いが、結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

**【0005】**

また、アモルファスシリコン系太陽電池は変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い、結晶シリコン系太陽電池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広く、また大面積化が容易であること等の特徴がある。しかしながら、生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、真空プロセスが必要であることから、エネルギー負担は未だに大きい。

**【0006】**

また、これらの太陽電池は、ガリウム、砒素、シランガス等の毒性の高い材料を使用することから、環境汚染の面でも問題がある。

**【0007】**

一方、上記のような問題を解決する方法として、有機材料を用いた太陽電池も長く検討されてきたが、多くは、光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。



## 【0008】

その中で、Nature Vol. 353, p737, 1991年で発表された色素増感型太陽電池は、現在までに10%という高い光電変換効率が実現可能であることが示されており、かつ、安価に製造できると考えられることから注目されている。

## 【0009】

しかしながら、この色素増感型太陽電池は、これまでルテニウムビピリジン錯体の他、クロロフィル誘導体やポルフィリンの亜鉛錯体などが色素として提案されているが（例えば特開2002-63949号）、これらは光電変換特性が低いため、太陽電池として実用に供するには、満足しうるものではなかった。

## 【0010】

これらの光電変換特性の低い理由として、色素の可視光領域での吸収が低いことを挙げることができる。亜鉛ポルフィリンのモノマー、クロロフィル誘導体、ルテニウムビピリジン錯体等の既存の色素では可視光領域の吸光度が小さい。近年、可視光領域に大きな吸収を持つ安定な色素が大須賀等によって開発されている（Science Vol.293, p79, 2001年、特開2001-294591号、特開2002-53578号）。

## 【0011】

上述したような、従来の色素増感型太陽電池では、太陽光エネルギーの大半を占める可視光領域（400～800nm）における増感効果が低く、安定性の面でも問題があることから、実用化は困難であるという課題を有していた。

## 【0012】

そこで、本発明の目的は、上述したような従来の問題点を解決するものであり、高い光変換効率を有し、安価で耐久性に優れる色素増感型光電変換装置を提供することにある。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

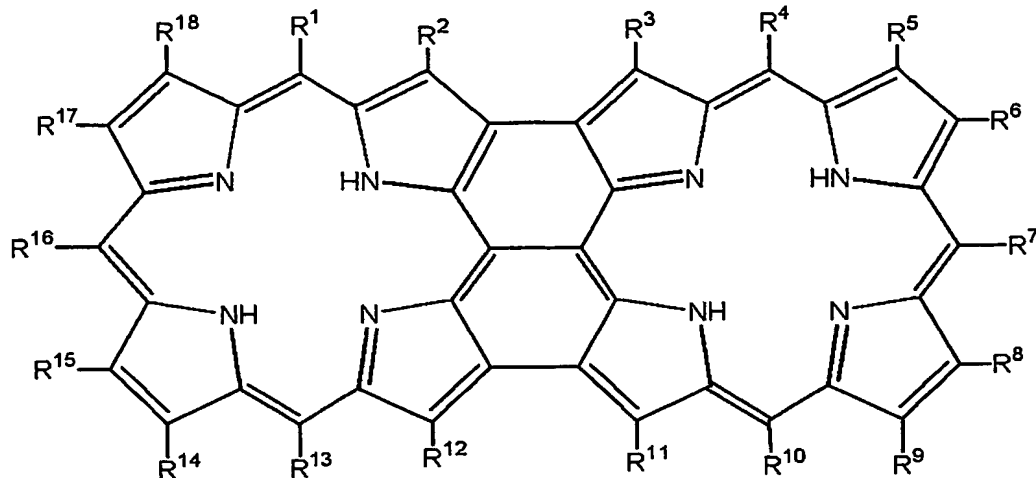
即ち、本発明は、対向電極間に、下記一般式（1）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質

層とが設けられている色素増感型光電変換装置に係るものである。

【0014】

【化5】

一般式(1)：



(但し、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{18}$ の少なくとも1つは酸性置換基である。)

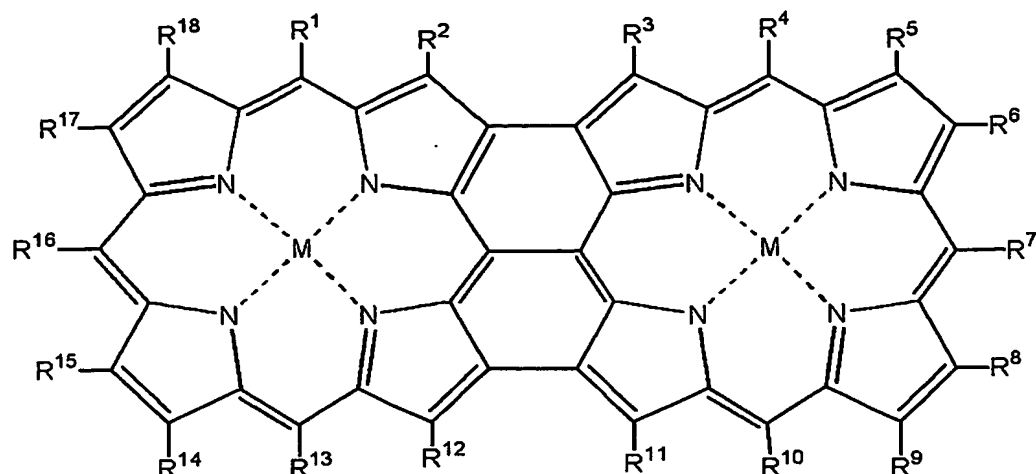
【0015】

また、対向電極間に、下記一般式(2)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置に係るものである。

【0016】

【化6】

一般式(2)：



(但し、前記一般式(2)において、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>の少なくとも1つは酸性置換基である。また、Mで表される金属群は任意の金属種である。)

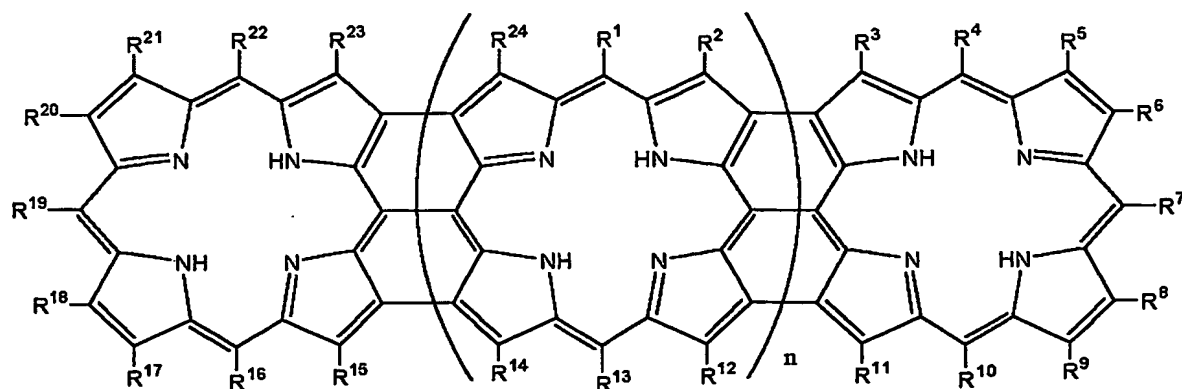
#### 【0017】

また、対向電極間に、下記一般式(3)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置に係るものである。

#### 【0018】

#### 【化7】

一般式(3)：



(但し、前記一般式(3)において、R<sup>1</sup>～R<sup>24</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、R<sup>1</sup>～R<sup>24</sup>の少なくとも1つは酸性置換基である。また、nは1以上の整数である。)

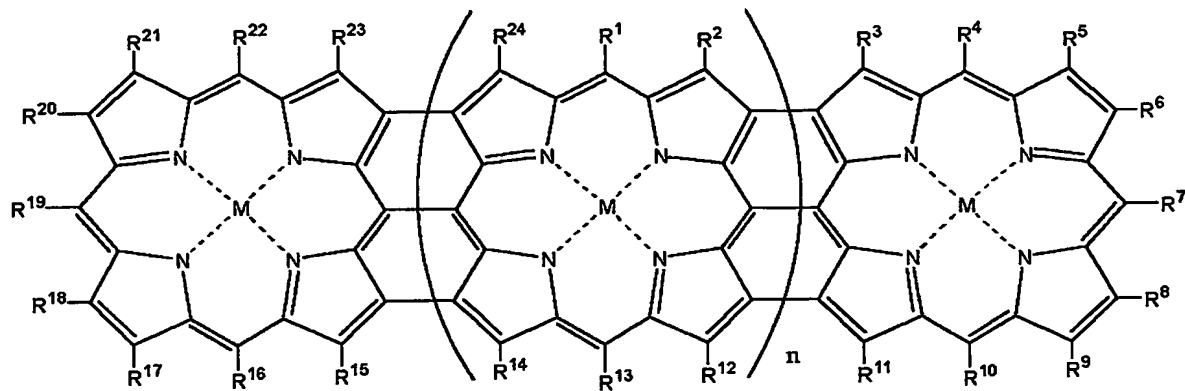
#### 【0019】

さらに、対向電極間に、下記一般式（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基体骨格とする増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置に係るものである。

【0020】

【化 8】

一般式（４）：



（但し、前記一般式（４）において、 $R^1 \sim R^{24}$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又は任意の置換基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{24}$ の少なくとも１つは酸性置換基である。また、 $M$ で表される金属群は任意の金属種である。さらに、 $n$ は１以上の整数である。）

【0021】

本発明の色素増感型光電変換装置によれば、前記半導体層が、前記一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体を基本骨格とする（以下、酸性基含有ポルフィリン多量体からなる、と記す。）増感色素を担持させてなるので、可視光領域（４００～８００ nm）に非常に大きな光吸収帯を有することができ、特に太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する際の変換効率を飛躍的に向上することができる。

【0022】

また、前記一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

【0023】

さらに、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型光電変換装置は耐久性に優れたものとなる。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、前記酸性置換基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等が挙げられる。

#### 【0025】

また、前記一般式 (1) 又は (2) の  $R^1 \sim R^{18}$ 、或いは前記一般式 (3) 又は (4) の  $R^1 \sim R^{24}$  が水素原子、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルコキシル基、置換又は未置換のアリールオキシ基、置換又は未置換のアルキルチオ基、置換又は未置換のアリールチオ基、置換又は未置換のアルキルアミノ基、置換又は未置換のアリールアミノ基、置換又は未置換のカルボン酸エステル基、置換又は未置換のカルボン酸アミド基、置換又は未置換のスルホン酸エステル基、置換又は未置換のスルホン酸アミド基、置換又は未置換のカルボニル基、置換又は未置換のシリル基、置換又は未置換のシロキシ基等の置換基であり、 $R^1 \sim R^{18}$  の少なくとも 1 つ又は  $R^1 \sim R^{24}$  の少なくとも 1 つがカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基であることが望ましい。

#### 【0026】

本発明に基づく色素増感型光電変換装置において、前記半導体層が酸化物半導体からなることが望ましい。

#### 【0027】

ここで、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) において、 $R^1 \sim R^{18}$  又は  $R^1 \sim R^{24}$  で表される置換基のうち少なくとも 1 つが、酸性置換基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、4-カルボキシフェニル基）であるので、前記半導体層が酸化物半導体からなっても吸着能に優れており、前記

酸化物半導体と増感色素の複合体を形成する上で有利である。なお、上記に例示した酸性置換基の中ではカルボキシル基、4-カルボキシフェニル基を含むものが特に好ましい。

#### 【0028】

また、前記一般式(3)又は(4)において、 $n$ は1以上の整数であるが、上限は2とすることがより好ましい。特に、 $n$ を上記の範囲内とすることによって、可視光部の吸収波長が長波長側にシフトせず、可視光領域の吸収効率を維持することができる。

#### 【0029】

さらに、前記一般式(2)又は(4)において、 $M$ で表される金属群(中心金属)としては、 $Zn$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Th$ 、 $U$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Mn$ 、 $Tc$ 、 $Re$ 、 $Fe$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Co$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ni$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Cd$ 、 $Hg$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $As$ 、 $Sb$ 及び $Bi$ からなる群より選ばれた1種又は2種又は2種以上の金属種(即ち、すべて同一種である以外にも、互いに異なる2種又はそれ以上であってもよい。)が挙げられるが、特に、これらの中では $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Mg$ がより好ましい。

#### 【0030】

なお、本発明に用いる増感色素は、一次元方向にポルフィリン誘導体が結合した構造(一次元の平面型ポルフィリン多量体)を基本骨格とするが、当該増感色素の形態から容易に考えられる形態、例えば基本骨格に更に上記と同様のポルフィリン誘導体が2次元方向に結合した2次元構造などとすることもできる。

#### 【0031】

また、前記半導体層は、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも2種からなる増感色素を担持させてなる半導体層であってもよく、或いは、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも1種からなる

増感色素と、ルテニウムビピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層であってもよい。

#### 【0032】

本発明に基づく色素増感型光電変換装置は、透明導電膜を備えた透明基板と、前記透明基板の対極をなす導電性基板との間に、前記半導体層と前記電解質層とが設けられ、光電変換によって前記透明導電膜と前記導電性基板との間に電気エネルギーを発生することができる。

#### 【0033】

例えば、色素増感型太陽電池として構成されるのがよい。

#### 【0034】

図1は、本発明に基づく色素増感型光電変換装置を色素増感型湿式太陽電池として構成したときの概略断面図である。

#### 【0035】

色素増感型太陽電池1は、透明導電膜3を備えた透明基板2と、透明基板2の対極をなす導電膜6を有する基板5との間に、半導体層4と電解質層7とが設けられており、これらがケース8によって保護されている。そして、半導体層4は、例えば酸化物半導体からなり、かつ前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素が担持されている。また、透明導電膜3と導電膜6は導線で接続されており、アンメータ10付きの電流回路9が形成されている。

#### 【0036】

以下に、この色素増感型太陽電池1の動作メカニズムについて説明する。

#### 【0037】

透明導電膜3を有する透明基板2側に太陽光が入射すると、この光エネルギーによって半導体層4中の前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素が励起し、電子が発生する。上記したように、透明導電膜3と導電膜6は電流回路9によって接続されているので、電子が半導体層4中の半導体を通じて透明導電膜3へ流れ、これによって透明導電膜3と導電膜6との間で電気エネルギーを取り出すことができる。

## 【0038】

色素増感型太陽電池 1 は、半導体層 4 が前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持しているので、可視光領域 (400~800 nm) に非常に大きな光吸収帯を有することができ、太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する変換効率を飛躍的に向上することができる。

## 【0039】

また、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

## 【0040】

さらに、前記一般式 (1)、(2)、(3) 又は (4) で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して酸化物半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、耐久性に優れている。

## 【0041】

前記酸化物半導体は、公知のものを任意に用いることができ、Ti、Zn、Nb、Zr、Sn、Y、La、Ta等の金属酸化物や、SrTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>等のペロブスカイト系酸化物等を挙げることができる。

## 【0042】

前記酸化物半導体等からなる前記半導体層 (半導体電極とも称される。) の形状は、特に制約されるものではなく、膜状、板状、柱状、円筒状等の各種形状であってよい。

## 【0043】

前記透明導電膜を有する前記透明基板としては、ガラスやポリエチレンテレフタレート (PET) 等のプラスチック基板等の耐熱基板上に酸化インジウム、酸化錫、酸化錫インジウム等の薄膜を形成したもの、或いはフッ素ドーブした導電性ガラス基板等が用いられる。この透明導電体基板の厚さは特に限定されるものではないが、通常 0.3~5 mm 程度である。

## 【0044】



前記酸化物半導体からなる前記半導体層は、半導体粒子の焼結等による多孔質として形成することが必要であり、例えば公知の方法（「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー））を参考にして、チタンイソプロポキシドを硝酸溶液中に溶解して、水熱反応を行い、安定な酸化チタンコロイド溶液を調製し、この溶液を粘結剤であるポリエチレンオキサイド（PEO）と混合し、遊星ボールミルで均一化後、この混合物を例えばフッ素ドープ導電性ガラス基板（シート抵抗  $30\Omega/\square$ ）にスクリーン印刷し、 $450^{\circ}\text{C}$ で焼成することによって製造できる。

#### 【0045】

前記一般式（1）、（2）、（3）又は（4）で表される酸性基含有ポルフィラン多量体のうちの少なくとも1種の増感色素を前記多孔質半導体層に担持させるには、例えば、この色素をジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解し、この溶液中に多孔質半導体層を浸漬し、多孔質半導体層の細孔中に色素が十分に含浸されて十分に吸着するまで放置した後、これを取り出して必要に応じて洗浄後、乾燥を施す。

#### 【0046】

前記対極としては、アルミニウム、銀、錫、インジウム等の従来の太陽電池における対極として公知なものを任意に用いることができるが、 $\text{I}_3^-$ イオン等の酸化型レドックスイオンの還元反応を促進する触媒能を持った白金、ロジウム、ルテニウム、酸化ルテニウム、カーボン等がより好ましい。これらの金属膜は導電材料表面に、物理蒸着または化学蒸着することによって形成するのが好ましい。

#### 【0047】

両電極間に介挿される前記電解質としては、従来より太陽電池の電解質として使用されていたものの中から任意に用いることができる。このようなものとして、例えばヨウ素とヨウ化カリウムをポリプロピレンカーボネート25重量%と炭酸エチレン75重量%との混合溶媒に溶解させたものがある。

#### 【0048】

このような構造の太陽電池等の色素増感型光電変換装置は、両電極間を導線で接続し、電流回路を形成させ、透明導電膜側から擬似太陽光（AM（Air M

ass) 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>) を照射すると、13.2%以上の高い光電変換効率で発電することが可能である。この光電変換効率は、膜厚、半導体層の状態、色素の吸着状態、電解質の種類などに左右されるので、これらの最適条件を選ぶことにより、さらに向上させることができる。

#### 【0049】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【0050】

##### <合成例1>

50 ml のナスフラスコを用いて、メゾーメゾ結合 Zn (II) - ジポルフィリン化合物 (18 mg、8 mmol) を 30 ml のトルエンに溶解させた。酸化剤である 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン (以下、DDQ と称する: 9 mg、40 mmol) とスカンジウムトリフルオロメタンスルホネート (以下、Sc (OTf)<sub>3</sub> と称する: 20 mg、40 mmol) を加え、混合溶液を 1 時間還流した。該混合物をメタノール及びテトラヒドロフラン (THF) で希釈した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除き、生成物を THF に溶かしてアルミナカラムに通した。その後、ベンゼン/アセトニトリルで再結晶させ、2 つのポルフィリン環がメゾ位の炭素で結合するメゾーメゾ結合と該メゾーメゾ結合に隣接する  $\beta$  位の炭素で結合する 2 つの  $\beta$ - $\beta$  結合の合計 3 つの結合によって結合する、平面型ポルフィリンダイマーが得られた (12.9 mg、収率 86%)。

#### 【0051】

この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル、UV-Vis スペクトル、MALDI-TOF MS スペクトルを調べたところ、前記一般式 (2) における R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>13</sup> が 4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、M は Zn を示す平面型金属ポルフィリンダイマーであることが確認された。以下、上記のようにして得られた平面型金属 (亜鉛) ポルフィリンダイマーを化合物 (A) と称する。

## 【0052】

## &lt;合成例 2&gt;

上記に得られた平面型亜鉛ポルフィリンダイマー（化合物（A））を濃硫酸とトリフルオロ酢酸による脱金属化处理することにより、メタルフリーの平面型ポルフィリンダイマーを得ることができた。

## 【0053】

この化合物の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル、UV-Visスペクトル、MALDI-TOF MASスペクトルを調べたところ、前記一般式（1）における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{13}$ が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子である、平面型ポルフィリンダイマーであることが確認された。以下、上記のようにして得られた平面型ポルフィリンダイマーを化合物（B）と称する。

## 【0054】

## &lt;合成例 3&gt;

50 ml のナスフラスコを用いて、メゾーメゾ結合  $\text{Zn}$  (II) -ヘキサポルフィリン化合物（30 mg、4.7 mmol）を50 ml のトルエンに溶解させた。酸化剤であるDDQ（27 mg、120 mmol）と $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ （60 mg、120 mmol）を加え、混合溶液を2時間還流した。該混合物をメタノール及びTHFで希釈した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除き、生成物をTHFに溶かしてアルミナカラムに通した。その後ベンゼン/アセトニトリルで再結晶させ、6つのポルフィリン環がメゾ位の炭素で結合するメゾーメゾ結合と該メゾーメゾ結合に隣接する $\beta$ 位の炭素で結合する2つの $\beta$ - $\beta$ 結合の合計3つの結合によって結合する、平面型ポルフィリンヘキサマーが得られた（18.5 mg、収率62%）。

## 【0055】

この化合物の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル、UV-Visスペクトル、MALDI-TOF MASスペクトルを調べたところ、前記一般式（4）における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、Mは $\text{Zn}$ 、 $n=4$ を示す、平面型金属ポルフィリンヘキサマーであることが確認された。以下、上記のようにして得られた平面型金属（亜鉛）ポ

ルフィリンヘキサマーを化合物(C)と称する。

#### 【0056】

##### <合成例4>

上記に得られた平面型亜鉛ポルフィリンヘキサマー(化合物(C))を濃硫酸とトリフルオロ酢酸による脱金属化处理することにより、メタルフリーの平面型ポルフィリンヘキサマーを得ることができた。

#### 【0057】

この化合物の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル、UV-Visスペクトル、MALDI-TOF MSスペクトルを調べたところ、前記一般式(3)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ が4-カルボキシフェニル基、その他が水素原子であり、 $n=4$ を示す、平面型ポルフィリンヘキサマーであることが確認された。以下、上記のようにして得られた平面型ポルフィリンヘキサマーを化合物(D)と称する。

#### 【0058】

##### 実施例1

$\text{TiO}_2$ ペーストの作製は「色素増感太陽電池の最新技術」(シーエムシー)を参考にして行った。125mlのチタンイソプロポキシドを750mlの0.1M硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌すると、白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルターでろ過した後、700mlにメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12間水熱処理を行った後、1時間超音波処理により分散処理した。次いで、この溶液をエバポレーターにより40℃で濃縮し、 $\text{TiO}_2$ の含有量が11重量%になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に分子量が50万のPEO(ポリエチレンオキサイド)を添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した $\text{TiO}_2$ ペーストを得た。

#### 【0059】

上記に得られた $\text{TiO}_2$ ペーストをスクリーン印刷法でフッ素ドーパ導電性ガラス基板(シート抵抗30Ω/□)上に1cm×1cmの大きさに塗布した後、

450℃に30分間保持し、TiO<sub>2</sub>を導電性ガラス基板上で焼結し、多孔質酸化チタン膜を形成した。

#### 【0060】

そして、上記の合成例1で得た平面型亜鉛ポルフィリンダイマー（化合物（A））、合成例2で得た平面型ポルフィリンダイマー（化合物（B））、合成例3で得た平面型亜鉛ポルフィリンヘキサマー（化合物（C））、合成例4で得た平面型ポルフィリンヘキサマー（化合物（D））をそれぞれ $5 \times 10^{-4}$ Mでジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質酸化チタン膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。

#### 【0061】

対極として、ITO（indium tin oxide：インジウム酸化物にスズをドーブした透明な導電性酸化物）付き基板上に、スパッタリング法により厚さ10μmの白金膜を付けたものを用いて、また電解質として、ヨウ素0.38gとヨウ化カリウム2.49gの混合物を、プロピレンカーボネート25重量%と炭酸エチレン75重量%との混合物30gに溶解したものを用いて、図1に示すような構造の太陽電池を作製した。

#### 【0062】

上記のようにして作製した太陽電池を動作させる光源としては、擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>）を用いた。そして、上記に得られた化合物（A）～（D）を増感色素として用いた各太陽電池の性能を測定し、その結果を下記表1に併せて示す。なお、比較例として、化合物（A）～（D）において酸性基（4-カルボキシフェニル基）を含有していない化合物、及び酸性基は含有しているが、単量体であるポルフィリン化合物（5, 10, 15, 20-テトラキス（4-カルボキシフェニル）ポルフィリン）を上記と同様にして増感色素として用いた太陽電池をそれぞれ作製し、これら各太陽電池の性能も下記表1に併せて示す。

#### 【0063】

なお、下記表1において、短絡電流とは、対向電極間を短絡して測定した電流

を意味し、開放電圧とは、対向電極間をオープンにして発生した電圧を意味し、また光電変換効率は、下記数式（１）で表される。

【0064】

【数１】

$$\text{変換効率 (\%)} = \frac{\text{出力電気エネルギー}}{\text{入射する太陽光エネルギー}} \times 100$$

【0065】

【表１】

表 1

増感色素種	短絡電流 ( $\mu$ A)	開放電圧 (V)	光電変換効率 (%)
(A)	380	0.65	18.5
(B)	350	0.54	16.2
(C)	280	0.43	15.6
(D)	270	0.40	13.2
酸性基のない (A)	12	0.50	0.08
酸性基のない (B)	11	0.45	0.09
酸性基のない (C)	13	0.56	0.1
酸性基のない (D)	15	0.48	0.08
5, 10, 15, 20-テトラキス (4-カルボキシフェニル) ポルフィリン	72	0.35	1.2

【0066】

以上より明らかなように、本発明に基づく色素増感型太陽電池は、前記半導体層が、前記一般式（１）、（２）、（３）又は（４）で表される酸性基含有平面型ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなるので、酸性基を含有していない化合物を使用した場合や単量体を使用した場合に比べて、可視光領域（400～800 nm）に非常に大きな光吸収帯を有することができ、太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する変換効率を飛躍的に向上することができた。

【0067】

また、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有平面型ポルフィリン多量体からなる増感色素は、安全で安価に合成できる材料であって入手し易くて生産性に優れる上に、半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型太陽電池は、耐久性に優れていた。

#### 【0068】

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

#### 【0069】

例えば、上記の実施例では、前記半導体層が前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させた例を示したが、前記半導体層は、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも2種からなる増感色素を担持させてなる半導体層であってもよく、或いは、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体の少なくとも1種からなる増感色素と、ルテニウムビスピリジン錯体、クロロフィル誘導体、ポルフィリンの亜鉛錯体等の他の増感色素とを担持させてなる半導体層であってもよい。

#### 【0070】

また、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体は、当該増感色素の形態から容易に考えられる他の形態、例えば2次元構造などであってもよい。

#### 【0071】

さらに、色素増感型光電変換装置の形態、構造や使用材料等は、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、適宜選択可能であることは言うまでもない。

#### 【0072】

#### 【発明の作用効果】

本発明の色素増感型光電変換装置によれば、前記半導体層が、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなるので、可視光領域(400～800nm)に非常に

大きな光吸収帯を有することができ、特に太陽光エネルギーから電気エネルギーに直接変換する際の変換効率を飛躍的に向上することができる。

#### 【0073】

また、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、合成が容易であり、安価かつ安全な材料であることから、生産性に優れるという利点を有する。

#### 【0074】

さらに、前記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素は、その酸性基を介して半導体表面と強固な結合状態を形成することができるので、色素増感型光電変換装置は、耐久性に優れたものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施の形態による、色素増感型太陽電池の概略断面図である。

##### 【符号の説明】

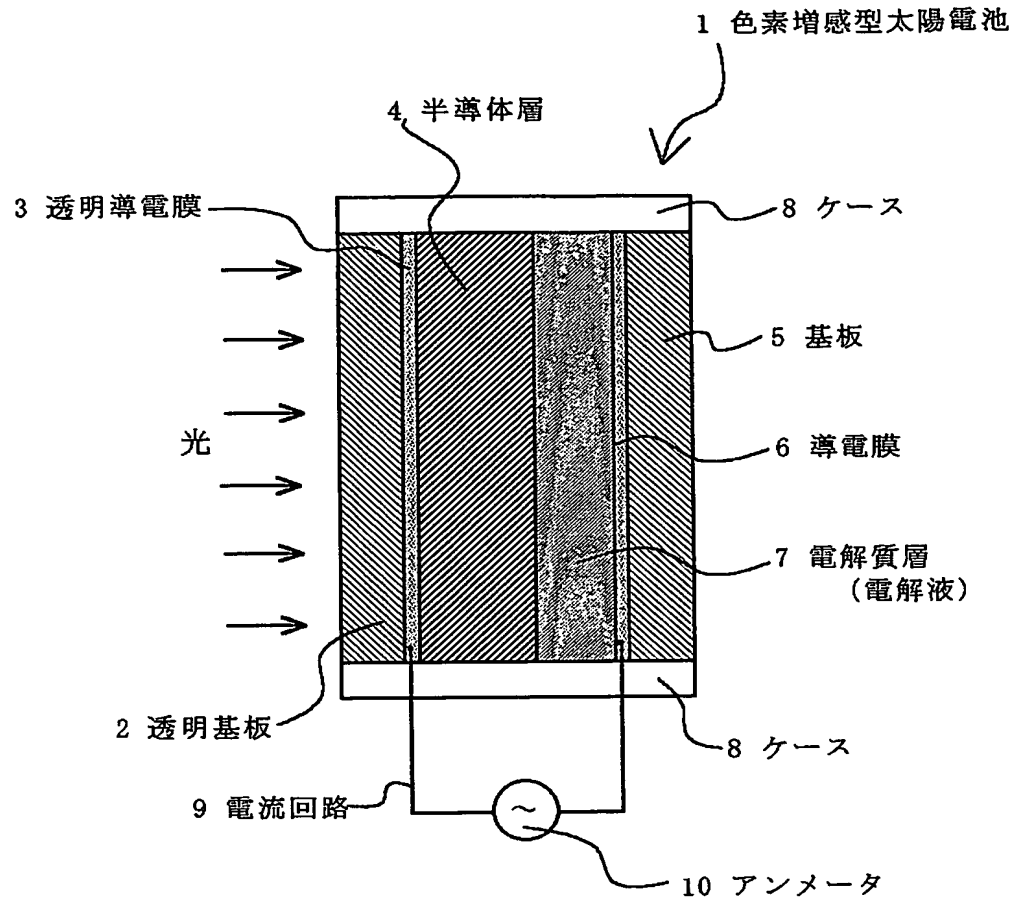
1…色素増感型太陽電池、2…透明基板、3…透明導電膜、  
4…半導体層、5…基板、6…導電膜、7…電解質層、8…ケース、  
9…電流回路、10…アンメータ



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

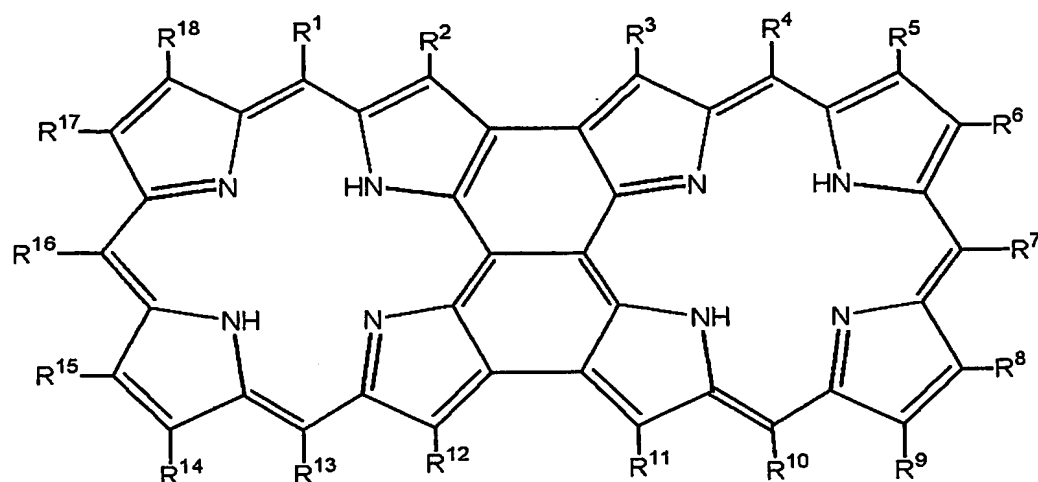
【要約】

【課題】 高い光変換効率を有し、安価で耐久性に優れる色素増感型光電変換装置を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)等で表される酸性基含有ポルフィリン多量体からなる増感色素を担持させてなる半導体層と、電解質層とが設けられている色素増感型光電変換装置。

【化1】

一般式(1)：



(但し、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup>は水素原子、ハロゲン原子等の置換基であってその少なくとも1つは4-カルボキシフェニル基等の酸性置換基である。)

【選択図】 図1

特願 2002-193154

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社